

## Протокол № 6

заседания диссертационного совета Д 002.191.01

от 23.12.2016

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 21 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

**Председатель:** доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович

**Ученый секретарь:** кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович

**Присутствовали:** доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович, кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович, доктор физ.-мат.наук Бухараев Анастас Ахметович, доктор хим.наук Аганов Альберт Варганович, доктор физ.-мат.наук Аминов Линар Кашифович, доктор физ.-мат.наук Воронкова Виолета Константиновна, доктор физ.-мат.наук Гарифуллин Ильгиз Абдулсаматович, доктор физ.-мат.наук Жихарев Валентин Александрович, доктор хим.наук Зуев Юрий Федорович, доктор физ.-мат.наук Овчинников Игорь Васильевич, доктор физ.-мат.наук Петухов Владимир Юрьевич, доктор физ.-мат.наук Тагиров Ленар Рафгатович, доктор физ.-мат.наук Таланов Юрий Иванович, доктор физ.-мат.наук Тарасов Валерий Федорович, доктор физ.-мат.наук Тейтельбаум Григорий Бенционович, доктор физ.-мат.наук Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович.

**Официальные оппоненты по диссертации:**

- Ведущий научный сотрудник лаборатории спиновой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), (г. Москва), доктор физико-математических наук Мотякин Михаил Викторович;
- старший научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), (г. Новосибирск), кандидат физико-математических наук Марьясов Александр Георгиевич.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ).

**Слушали:** Защиту диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Стрижакова Родиона Константиновича на тему: «Исследование магнитно-резонансных и функциональных свойств нитроксильных и тритильных радикалов» по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

**Постановили:** присудить Стрижакову Родиону Константиновичу ученую степень кандидата физико-математических наук.

Результаты голосования: «за» - 16, «против» - 0, ~~недействительных бюллетеней~~ - 0.

Председатель совета

*Сал*

Салихов Кев Минуллинович

Ученый секретарь совета

ин Рустам Ильдусович

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.191.01,**

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России

### **ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от **23 декабря 2016 г. № 6**

О присуждении **СТРИЖАКОВУ Родиону Константиновичу**, гражданину России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

**Диссертация** «Исследование магнитно-резонансных и функциональных свойств нитроксильных и тритильных радикалов» по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, **принята к защите** «19» октября 2016 г. протокол № 4 диссертационным советом Д 002.191.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 420029 г. Казань, Сибирский тракт 10/7, утвержденный приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

**Соискатель – СТРИЖАКОВ Родион Константинович**, 1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет”, в 2016 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН).

**работает** младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки “Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова” Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

**Диссертация выполнена** в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России, и в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России.

**Научный руководитель – доктор физико-математических наук БАГРЯНСКАЯ Елена Григорьевна**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), директор института.

#### **Официальные оппоненты:**

**1. МОТЯКИН Михаил Викторович**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, лаборатория спиновой химии, ведущий научный сотрудник (г. Москва).

**2. МАРЬЯСОВ Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник (г. Новосибирск).

дали **положительные отзывы** о диссертации.

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. (г. Москва) в своем **положительном заключении, подписанном Голубевой Еленой Николаевной**, доктор химических наук, доцент, кафедра химической кинетики, ведущий научным сотрудник, **указала, что** диссертационная работа Стрижакова Р.К. выполнена на современном научном уровне и представляет собой завершенное исследование. Полученные результаты имеют существенное научное значение, развивают знания в области биохимической физики и расширяют круг стабильных радикалов. Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, в которой решена задача выявления потенциала применения ряда новых нитроксильных и триарилметильных радикалов в качестве спиновых меток и спиновых зондов в ЭПР томографии и для определения структуры и функций биополимеров.

Соискатель имеет, в целом, **20** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **20** работ, из них в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК **5** статей и **15** публикаций в форме материалов и тезисов конференций, общим объемом **7,68** печатных листа, из них **3 статьи** с доминирующим авторским вкладом.

**Наиболее значимыми работы по теме диссертации являются:**

1. Permethyl- $\beta$ -Cyclodextrin Spin-Labeled with Nitronyl Nitroxide: Synthesis and EPR Study [Text] / **R. K. Strizhakov**, E. V. Tretyakov, A. S. Medvedeva, V. V. Novokshonov, V. G. Vasiliev, V. I. Ovcharenko, O. A. Krumkacheva, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya // Applied Magnetic Resonance. – 2014. – Vol. 45, № 10. – P. 1087–1098.
2. Nitronyl Nitroxides as a Spin Probe in EPR Tomography In Vivo [Text] / **R. K. Strizhakov**, L. A. Shundrin, N. G. Kolosova, N. A. Stefanova, E. U. Fursova, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // Applied Magnetic Resonance. – 2014. – Vol. 45, № 8. – P. 743–758.
3. Room-Temperature Electron Spin Relaxation of Triarylmethyl Radicals at the X- and Q-Bands [Text] / A. A. Kuzhelev, D. V. Trukhin, O. A. Krumkacheva, **R. K. Strizhakov**, O. Yu. Rogozhnikova, T. I. Troitskaya, M. V. Fedin, V. M. Tormyshev, E. G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119. – P. 13630–13640.

**На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов: два отзыва от официальных оппонентов, один - от ведущей организации и 6 отзыва на автореферат от:**

1. **Воробьева Андрея Харлампьевича**, доктора химических наук, профессора химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва);
2. **Глазачева Юрия Ивановича**, кандидата физико-математических наук, научного сотрудника Института химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск);
3. **Семенова Алексея Юрьевича**, доктора биологических наук, профессора, заведующего лабораторией электрогенных фотопроцессов НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета (г. Москва);

4. **Тарасова Валерия Федоровича**, доктора физико-математических наук, заведующего лабораторией “Спиновая химия” Института Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва);
5. **Слепневой Ирины Алексеевной**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Института химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск);
6. **Шишлова Николай Михайловича и Спирихина Леонида Васильевича**, кандидатов химических наук, старшего научного сотрудника и заведующего лабораторией физико-химических методов анализа, соответственно, Уфимского Института Химии РАН (г. Уфа)

Все поступившие отзывы положительные и отражают актуальность, новизну, научную и практическую значимость работы. В отзывах отмечено, что в диссертации представлены результаты экспериментальных исследований новых нитроксильных и тритильных радикалов. Исследованы стабильность этих радикалов, влияние структуры на параметры спектров ЭПР, механизмы спиновой релаксации в биологических матрицах, и возможность применения их в качестве зондов окиси азота и контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии. Все авторы отзывов считают, что данная диссертационная работа выполнена по специальности 01.04.17 – химическая физика и соответствует всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

***Критическими замечаниями в отзывах на диссертацию явились:***

***Из отзыва на диссертацию официального оппонента Мотякина М.В.:***

1. «Хорошо известно, что нитроны – ловушки свободных радикалов. Нитронилнитроксильный радикал содержит нитрогруппу. Как объяснить, что данная группа не принимает участие в химических реакциях?»
2. «Не дано описание метода восстановления образа в пространственной ЭПР томографии».

***Из отзыва на диссертацию официального оппонента Марьясова А.Г.:***

1. На рис.3.5 приведены данные по разложению радикалов в 0.1М фосфатном буферном растворе 0.1М раствором аскорбиновой кислоты. Не ясно, хватило ли емкости буферного раствора для поддержания рН 7.2. в ходе реакции? ».
2. «В работе сделаны оценки “снизу” для времен спин-решеточной релаксации радикалов, истинные времена  $T_1$  могут быть длиннее».

***Из отзыва на диссертацию ведущей организации:***

«Спектры были промоделированы ... в модели медленного вращения и для каждой системы приведено одно значение времени вращательной корреляции. Однако в диссертации модель не описана подробно, и исходя из геометрического строения радикалов, нельзя априори пренебрегать анизотропией вращения».

***Критическими замечаниями в отзывах на автореферат явились:***

***Из отзыва на автореферат диссертации д.х.н. Воробьева А.Х.:***

«При исследовании восстановления нитроксильных радикалов, автор, по-видимому, не учитывал, что аскорбиновая кислота в растворе окисляется кислородом воздуха в диапазоне времен минут и десятков минут. Известно, что при таком окислении образуются радикальные интермедиаты. Таким образом,

возможно, экспериментально наблюдалась реакция, сопряженная с реакцией окисления аскорбиновой кислоты кислородом»

*Из отзыва на автореферат диссертации к.ф.-м.н. Глазачева Ю.И.:*

«Отсутствие в автореферате описания экспериментов, демонстрирующих функциональность, в т.ч. чувствительность тритильного радикала как зонда на кислород».

Приведенные замечания не затрагивают основные выводы и положения диссертационной работы. В дискуссии по диссертации принял участие Салихов К. М., Зуев Ю.Ф., Дзюба С.А. (проф. НИХКиГ СО РАН), Жихарев В.А. и другие.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью и высокой квалификацией по теме диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработана** экспериментальная методика измерения времени электронной релаксации радикалов, иммобилизированных в матрице трегалозе;

**доказана** перспективность использования ряда высокостабильных стерически затрудненных нитроксильных и тритильных радикалов в качестве спиновых меток для структурных исследований биополимеров методом импульсной дипольной спектроскопии при комнатных температурах;

**введен** термины стерически затрудненный нитроксильный радикал для спиновых меток в импульсной дипольной ЭПР спектроскопии.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**доказано**, что использование нитронил-нитроксильных радикалов в качестве контрастных агентов в ЯМР-томографии нецелесообразно, вследствие быстрой реакции восстановления *in vivo*;

**применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс методов электронного парамагнитного резонанса в стационарном и импульсном вариантах, а также метод измерения стабильности нитроксильных радикалов путем восстановления аскорбиновой кислотой;

**установлен** механизм электронной спиновой релаксации ряда новых нитроксильных радикалов в матрице трегалозы;

**изучены** функциональные свойства новых низкотоксичных водорастворимых ННР в качестве зондов оксида азота NO *in vivo*;

**изучены** магнитно-резонансные и функциональные свойства новых тритильных радикалов;

**установлена** независимость констант сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами  $^{13}\text{C}$  ядра радикала от структуры и количества заместителей, присоединенных к тритильному ядру по карбоксильным группам и от растворителя;

**установлен** механизм реакции сольволиза для некоторых тритильных радикалов в метаноле и водных растворах.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**разработана и внедрена** методика приготовления лиофилизированных образцов трегалозы, содержащей спин-меченные биополимеры для измерения расстояний при комнатной температуре;

**определены** перспективы использования ряда новых стерически-затрудненных пиридиноновых и пирилиновых нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток для изучения структуры биополимеров методом импульсной дипольной ЭПР спектроскопии;

**представлены** магнитно-резонансные и физико-химические параметры большого ряда нитроксильных и тритильных радикалов;

**созданы** предпосылки для применения этих радикалов в качестве спиновых меток для исследования белков и нуклеотидов;

**представлены** методики сравнения теории с экспериментом.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**для экспериментальной работы** достоверность определяется воспроизводимостью результатов экспериментов;

**теория** Редфилда и ее дополнения, используемые в данной работе для моделирования спектров ЭПР, хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами;

**идея базируется** на обобщении большой совокупности экспериментальных данных и их анализе в рамках современных представлений о спиновых метках и зондах и их свойств;

**использовано** сравнение данных из ранее опубликованных работ с полученными результатами исследования и подтверждения сделанных выводов;

**установлено**, что новые результаты, полученные в работе, не противоречат известным литературным данным;

**использованы** современные методы численного анализа полученных спектров ЭПР и кинетических данных.

**Личный вклад соискателя состоит в следующем:**

- в проведении, практически, всех упомянутых в работе экспериментов и измерений;
- в проведении всех численных расчетов и в моделировании экспериментальных данных;
- в активном участии в процессе интерпретации полученных результатов и формулировки выводов;
- в написании, оформлении и подготовке статей к публикации и в представлении результатов исследования на конференциях различного уровня.

На заседании 23 декабря 2016 года диссертационный совет принял решение присудить **Стрижакову Родиону Константиновичу** ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель  
диссертационного совета  
Ученый секретарь  
диссертационного совета

Саш

✓

в Кев Минуллинович

Зуллин Рустам Ильдусович

«24» декабря 2016 г.

